

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001080

International filing date: 27 January 2005 (27.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-024243
Filing date: 30 January 2004 (30.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 March 2005 (17.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

28. 1. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 1 月 3 0 日
Date of Application:

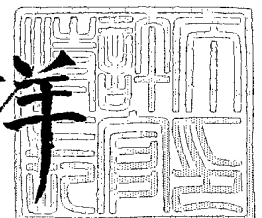
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 2 4 2 4 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 2 4 2 4 3]

出 願 人 三 菱 樹 脂 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 3 月 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 MBJ204
【提出日】 平成16年 1月30日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08J 5/18
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号 三菱樹脂株式会社内
 【氏名】 宮下 和久
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号 三菱樹脂株式会社内
 【氏名】 秦 博司
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号 三菱樹脂株式会社内
 【氏名】 杉山 政義
【特許出願人】
 【識別番号】 000006172
 【氏名又は名称】 三菱樹脂株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100078732
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 大谷 保
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 003171
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

ヒンダードフェノール系酸化防止剤を 0.01～0.5 重量%含有するポリアミド系樹脂層 (a) が少なくとも一方の外層を形成する積層フィルムであって、前記 (a) 層の厚みが全体厚みの 10%以上 80%未満であることを特徴とするポリアミド系二軸延伸積層フィルム。

【請求項 2】

ヒンダードフェノール系酸化防止剤が、N, N'-ヘキサメチレンビス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマミド)、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルフォスフォネート-ジエチルエステル、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジル) ベンゼンおよびペンタエリスリチル-テトラキス [3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] からなる群より選択された少なくとも 1 種の化合物である請求項 1 に記載のポリアミド系二軸延伸積層フィルム。

【請求項 3】

(a) 層のポリアミド系樹脂がナイロン-6 および/またはナイロン-66 である請求項 1 または 2 に記載のポリアミド系二軸延伸積層フィルム。

【請求項 4】

(a) 層を含む層構成が、2 ないし 7 層よりなる請求項 1～3 のいずれかに記載のポリアミド系二軸延伸積層フィルム。

【請求項 5】

(a) 層以外に、脂肪族ポリアミド系樹脂層 (b) を有する層構成である請求項 4 に記載のポリアミド系二軸延伸積層フィルム。

【請求項 6】

(a) 層以外に、芳香族系ポリアミド樹脂層 (c) を有する層構成である請求項 4 または 5 に記載のポリアミド系二軸延伸積層フィルム。

【請求項 7】

(a) 層以外に、エチレン酢酸ビニル共重合体けん化物層 (d) を有する層構成である請求項 4～6 のいずれかに記載のポリアミド系二軸延伸積層フィルム。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリアミド系二軸延伸積層フィルム。

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐熱水性、酸素ガスバリア性、透明性、強靱性および他のプラスチックフィルムとの接着性等に優れ、酸素による内容物の変質を嫌う食品、医療品および薬品等の包装用フィルムに適するポリアミド系二軸延伸積層フィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、ポリアミド系の未延伸フィルムまたは延伸フィルムは、単独で、または、他のフィルムとの積層体として、種々の一般的な包装用途に使用されてきた。そして、これらフィルムは、それぞれに長所および欠点があり、それら目的にあった用途に使用されている。

【0003】

例えば、脂肪族ポリアミドよりなるフィルムは、引張強度、耐屈曲性等の機械的性質においては優れているが、レトルト用途に使用された場合、レトルト中にフィルムの劣化が進行し、破袋が発生することが多かった。そこで酸化防止剤を含有する構成が提案されている（例えば特許文献1および特許文献2参照）。しかしながら、酸化防止剤を全体に混合するにはコストも高く、その含有率を減少することは耐熱水性を損なうことになる。

このように脂肪族ポリアミドは強度面では充分であるが、酸素ガスバリア性においては充分なものとは云えない。

【0004】

一方、酸素ガスバリア性が良好なフィルムとして、キシリレンジアミンと脂肪族ジカルボン酸とからなるポリアミド構成単位を主成分とする芳香族ポリアミド重合体を原料としたものが提案されている。この芳香族ポリアミドフィルムは透明性、耐油性においては優れているが、耐屈曲性に劣っている。

このため、上記の脂肪族ポリアミドフィルム、芳香族ポリアミドフィルム双方の利点、すなわち引張強度、耐屈曲性、および酸素ガスバリア性に優れているという性質を併せ持つフィルムを得るために、この2種類のポリアミドを溶融共押出して、インフレーション法により二軸延伸積層フィルムを製造する方法（例えば特許文献3参照）や、脂肪族ポリアミド層の間に、芳香族ポリアミド層を配置する層構成の積層フィルムも提案されている（例えば特許文献4参照）。

【0005】

上記の積層フィルムは、耐熱性があり、温度100℃程度の熱水中に包装物を入れて処理するレトルト食品用の包装に使用されている。しかしながら、このような積層フィルムは、酸素を含む空気と温度120℃を越える高温の蒸気との雰囲気下における高レトルト処理においては、酸化により劣化し、フィルム自体の強度低下による製品の破袋が生じるという問題がある。この現象は、レトルト時に釜中に存在する空気中の酸素と水蒸気の混合気体が、ポリアミドを酸化し、劣化させるのである。通常、レトルト処理作業においては、製品の破袋を防ぐために、コンプレッサーにより加圧を行っており、この時に槽内に空気が導入されるので酸化劣化の原因となる。

【0006】

すなわち、芳香族ポリアミドを原料としたフィルムは、脂肪族ポリアミドに比較して酸化による劣化に強いことが知られているが、脂肪族ポリアミドや、脂肪族ポリアミドと混合したフィルムの場合、または脂肪族ポリアミドフィルムとの積層フィルムとした場合には、脂肪族ポリアミドの部分が、空気を含んだ高温の蒸気に晒されると酸化により劣化することにより製品の破袋が生じる。

【0007】

【特許文献1】 特許第2917401号公報

【特許文献2】 特開2003-313321号公報

【特許文献3】特開昭57-51427号公報

【特許文献4】特開昭56-155762号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記の如き状況に鑑みて、優れた耐熱水性、酸素ガスバリア性、透明性、および強靱性とを兼ね備えたポリアミド系二軸延伸積層フィルムを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、ヒンダードフェノール系酸化防止剤を含有するポリアミド系樹脂層が少なくとも一方の外層を形成し、該酸化防止剤を含む層の厚みを特定の範囲とすることにより、優れた耐熱水性および酸素ガスバリア性を有するポリアミド系二軸延伸積層フィルムが得られることを見出し、本発明に到達した。

即ち本発明は、以下のポリアミド系二軸延伸積層フィルムを提供する。

(1)、ヒンダードフェノール系酸化防止剤を0.01~0.5重量%含有するポリアミド系樹脂層(a)が少なくとも一方の外層を形成する積層フィルムであって、前記(a)層の厚みが全体厚みの10%以上80%未満であることを特徴とするポリアミド系二軸延伸積層フィルム。

(2)、ヒンダードフェノール系酸化防止剤が、N, N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマミド)、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルフォスフォネートジエチルエステル、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジル)ベンゼンおよびペンタエリスリチル-тетラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]からなる群より選択された少なくとも1種の化合物である(1)のポリアミド系二軸延伸積層フィルム。

(3)、(a)層のポリアミド系樹脂がナイロン-6および/またはナイロン-66である(1)または(2)のポリアミド系二軸延伸積層フィルム。

(4)、(a)層を含む層構成が、2ないし7層よりなる(1)~(3)のいずれかのポリアミド系二軸延伸積層フィルム。

(5)、(a)層以外に、脂肪族ポリアミド系樹脂層(b)を有する層構成である(4)のポリアミド系二軸延伸積層フィルム。

(6)、(a)層以外に、芳香族系ポリアミド樹脂層(c)を有する層構成である(4)または(5)のポリアミド系二軸延伸積層フィルム。

(7)、(a)層以外に、エチレン酢酸ビニル共重合体けん化物層(d)を有する層構成である(4)~(6)のいずれかのポリアミド系二軸延伸積層フィルム。

【発明の効果】

【0010】

本発明のポリアミド系二軸延伸積層フィルムは、優れた酸素ガスバリア性、酸素を含む水蒸気による高温熱水処理した後も、フィルムの引張強度が処理前と同じまたは同程度の強度を有し、また他のプラスチックフィルムとを接着剤を介して積層した複合フィルムにおいても、熱水処理による層間剥離が起こらず、酸素による内容物の変質を嫌う食品、医薬品、および薬品等の包装用フィルムに好適である。

また、積層フィルムの原料として製造工程で発生するスクラップを再生使用する場合、脂肪族ポリアミドと芳香族ポリアミドが混合され、それぞれもとの原料の酸素バリア性、耐屈曲性等を損ない、本来の機能が発揮できない積層フィルムになることがあるが、本発明のポリアミド系二軸延伸積層フィルムでは、スクラップを再生使用しても酸素バリア性、耐屈曲性等を維持できるので、フィルム製造工程で発生する耳トリム材等のスクラップを効率的に回収利用でき、工業的に有効活用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】**【0011】**

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明のポリアミド系二軸延伸積層フィルムの原料としては、(a)層に用いられるヒンダードフェノール系酸化防止剤と、(a)層および他の層に用いられるポリアミド系樹脂としての脂肪族ポリアミド及び芳香族ポリアミド、(a)層以外の層に用いられるエチレン酢酸ビニル共重合体けん化物(EVOH)等がある。

脂肪族ポリアミドの具体例としては、ナイロン-6等のラクタム重合体、ポリヘキサメチレンアジパミド等の脂肪族ジアミン類と脂肪族ジカルボン酸類とからなる脂肪族ポリアミド類、 ω -アミノカルボン酸類の重合体、および ϵ -カプロラクタム、またはヘキサメチレンアジパミド等を主成分とし、これらと共重合可能な他のポリアミド構成成分2~10モル%とからなる共重合体等が挙げられる。

【0012】

例えば、脂肪族ポリアミドが ϵ -カプロラクタムを主成分とする共重合ポリアミドの場合には、脂肪族ジアミン類と脂肪族ジカルボン酸類とのナイロン塩が挙げられ、また、ヘキサメチレンアジパミドを主成分とする共重合ポリアミドの場合には、共重合可能な化合物としては ϵ -カプロラクタム等のラクタム類が挙げられる。

該ナイロン塩を構成する脂肪族ジアミン類の具体例としては、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン等が挙げられ、脂肪族ジカルボン酸類の具体例としては、アジピン酸、セバシン酸、コルク酸、グルタル酸、アゼライン酸、 β -メチルアジピン酸、デカメチレンジカルボン酸、ドデカメチレンジカルボン酸、ピメリン酸等が挙げられる。

【0013】

これらの脂肪族ポリアミドの中では、ナイロン-6と称される ϵ -カプロラクタムの単独重合体、またはナイロン-66と称されるポリヘキサメチレンアジパミドが、安価に入手でき、かつ、二軸延伸操作を円滑に遂行し得るので好ましい。

なお、脂肪族ポリアミド層には、30重量%未満の脂肪族ポリアミド以外のポリアミド、例えば芳香族ポリアミド等を含んでいてもよい。

【0014】

芳香族ポリアミドは芳香族環を有するポリアミドであって、その具体例としては、ポリメタキシリレンアジパミド、ポリメタキシリレンピメラミド、ポリメタキシリレンアゼラミド、ポリパラキシリレンアゼラミド、ポリパラキシリレンデカナミド、ポリヘキサメチレンテレフタラミド、ポリヘキサメチレンイソフタラミドのような単独重合体、メタキシリレン/パラキシリレンアジパミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンピメラミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンアゼラミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンセバカミド共重合体、ポリヘキサメチレンテレフタラミド/イソフタラミド共重合体、のような共重合体等が挙げられる。

なお、芳香族ポリアミド層には、20重量%未満の脂肪族ポリアミドを加えても良い。芳香族ポリアミド層に含まれる脂肪族ポリアミドとしては、ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-46、ナイロン-12、ナイロン6-66などが挙げられる。

【0015】

また、脂肪族ポリアミド層および芳香族ポリアミド層には、耐屈曲性を向上させる目的で5重量%以下の範囲内で、オレフィンの単独重合体または共重合体およびオレフィン系樹脂の変性物あるいはポリアミド系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマー等を含むこともできる。

【0016】

芳香族ポリアミド、脂肪族ポリアミドおよびこれら混合組成物は、いずれも吸湿性が大きく、吸湿したものを使用すると原料を熱溶解し押出す際に、加水分解が起こるためオリゴマーが発生しフィルム化を阻害するので、事前に乾燥して水分含有率を0.1重量%以

下とするのが好ましい。これらの原料ポリアミド、ポリアミド混合組成物にはエチレンビスステアリルアミドを代表とする滑剤、帯電防止剤、ブロッキング防止剤、安定剤、染料、顔料、無機質微粒子等の他の各種添加剤を、フィルムの性質に影響を与えない範囲で、添加することができる。

【0017】

本発明におけるヒンダードフェノール系酸化防止剤は、通常公知のポリアミド系樹脂に好適に使用できるものである。具体的には、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナママミド)、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルフォスフォネート-ジエチルエステル、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジル)ベンゼン、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニリレン-ジ-フォスフォナイト、トリエチレングリコール-ビス-3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート等が挙げられる。

【0018】

これらのヒンダードフェノール系酸化防止剤の中で、特に、本発明の二軸延伸積層フィルムを食品包装用途に使用する場合には、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナママミド)、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルフォスフォネート-ジエチルエステル、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジル)ベンゼンおよびペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]からなる群より選択された少なく1種の化合物が好ましい。

【0019】

本発明のポリアミド系二軸延伸積層フィルムは、ヒンダードフェノール系酸化防止剤を0.01~0.5重量%含有するポリアミド系樹脂層(a)が少なくとも一方の外層を形成し、前記(a)層の厚みが全体厚みの10%以上80%未満であることを特徴とするものである。

【0020】

本発明のポリアミド系二軸延伸積層フィルムは、侵入する酸素のほとんどを外層に位置する(a)層で捕捉するので、(a)層以外を構成する樹脂層にはヒンダードフェノール系酸化防止剤を通常含有する必要はないが、さらに酸素バリア性を強化するために(a)層以外の層に該酸化防止剤を含ませることもできる。

【0021】

(a)層においてヒンダードフェノール系酸化防止剤が0.01重量%未満では、耐熱水性処理した二軸延伸積層フィルムが酸化により劣化して、破断する場合がある。他方、該酸化防止剤が0.5重量%を越えると層の表面にブリードアウトし、印刷インキや接着剤の乗りが悪くなるおそれがある。本発明のポリアミド系二軸延伸積層フィルムは、一般的に他のプラスチックフィルム(例えば、シーラントフィルム)と接着剤を介して積層して使用するが、このような場合に酸化防止剤がブリードアウトするとこれらの界面で層間剥離が起こるので好ましくない。(a)層における該酸化防止剤の含有量の好ましい範囲としては、0.03~0.2重量%である。

また、(a)層の厚みが全体厚みの10%未満であると、耐熱水性処理した二軸延伸積層フィルムは、酸化により劣化して、破断する場合がある。(a)層の厚みが全体厚みの80%以上の場合は、耐熱水性は充分であるが、コストが上がる要因となる。

【0022】

所定量のヒンダードフェノール系酸化防止剤を含有するポリアミドを調製する方法としては、ポリアミドの重合開始時、重合中または重合後に該酸化防止剤を添加する方法、それぞれを所定の割合でドライブレンドする方法のいずれであってもよい。

【0023】

本発明のポリアミド系二軸延伸積層フィルムは、(a)層と(a)層以外の層を少なく

とも1種を含む層構成である。(a)層以外の層を、(b)；脂肪族ポリアミド層、(c)；芳香族ポリアミド層、(d)；エチレン酢酸ビニル共重合体けん化物(EVOH)層として、ポリアミド系二軸延伸積層フィルムの層構成の具体例は、(a)/(b)、(a)/(c)、(a)/(d)、(a)/(b)/(a)、(a)/(c)/(a)、(a)/(d)/(a)、(a)/(b)/(a)、(a)/(b)/(c)/(b)/(a)、(a)/(b)/(d)/(b)/(a)、(a)/(b)/(c)および(b)/(c)/(a)等が挙げられる。しかし、これら例示されたものに限定されるものではない。これらのうち、製造時の簡便性を考慮すると2～7層の層構成とするのが好ましく、3～5層の層構成とするのがさらに好ましい。

なお、本発明の積層フィルムを製造する際には、規格外フィルムや切断端材(耳トリム)が発生するが、これらをリサイクル使用することにより、経済性や資源の有効活用ことができる。

【0024】

本発明のポリアミド系二軸延伸積層フィルムは、従来公知の一般的な方法により製造することができる。

例えば、まず芳香族ポリアミド、ヒンダードフェノール系酸化防止剤を含有した脂肪族ポリアミド、およびヒンダードフェノール系酸化防止剤を含有した脂肪族ポリアミドと芳香族ポリアミドとの混合物よりなる3種の原料を、共押出法により実質的に無定型で配向していない未延伸積層フィルムを製造する。この際、必要に応じて3種のそれぞれの各層間に接着層として、無水マレイン酸変性ポリオレフィン、エチレンー(メタ)アクリル酸共重合体、アイオノマー樹脂等の層を設けてもよい。

次に、この未延伸積層フィルムを、テンター式逐次二軸延伸、テンター式同時二軸延伸、チューブラー式同時二軸延伸等の従来公知の延伸方法により、縦横両方向に2.5～5倍に延伸し、その後、熱処理する。

本発明のポリアミド系二軸延伸積層フィルムは、上記方法によって製造することができるが、これにより125℃程度の酸素と水蒸気との雰囲気下での過酷な条件での熱水処理においても、フィルム物性の劣化が起こらないものとすることができる。

【0025】

本発明のポリアミド系二軸延伸積層フィルムの全体の厚さは、10μm以上40μm以下が好ましい。全体の厚さが、10μm未満のものは、酸素ガスバリア性および強靱性に乏しく、耐摩耗性も不十分となり包装用途として満足のフィルムは得られない。また、40μmを越えるものは、フィルムが硬くなり、更にシーラント層を張り合わせる場合には、フィルム全体が非常に厚くなり軟包装用途には適さなくなる。

【0026】

また、本発明のポリアミド系二軸延伸積層フィルムは、他のプラスチックフィルム、例えばポリエチレン、鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート等の延伸もしくは未延伸のフィルムとの積層フィルム、またはこれらに紙等を積層して各種包装用途に使用することができる。

【実施例】

【0027】

以下、本発明の内容および効果を実施例により更に詳細に説明する。但し本発明は、以下の例に限定されるものではない。

なお、以下の例において、得られた積層フィルムの評価は次の方法によって行った。

【0028】

<酸素透過度 [$\times 10^{-15}$ モル/($m^2 \cdot s \cdot Pa$)] >

モダンコントロール社製の「OXY-TRAN100型酸素透過度測定装置」を使用し、温度25℃、相対湿度65%の条件下で測定した。

【0029】

<レトルト処理前の破断強度>

下記の各例に記載の方法によって得られたポリアミド系二軸延伸積層フィルム(以下、

「積層フィルム」という。)から幅方向に長さ50mm、幅15mmの試験片を作製した。この試験片について(株)島津製作所製の「引張試験機オートグラフDSS-100」を使用し、温度23℃、相対湿度50%の雰囲気下で、引張速度50mm/分で積層フィルムの横延伸方向への引張試験を行い、フィルムが破断した時点での引張強度を測定した。

【0030】

<レトルト処理後の破断強度保持率(%)>

(1) 熱水処理(レトルト処理)

下記の各例に記載の方法によって得られた積層フィルムから一辺の長さ200mmの正形状の試料フィルムを切り出し、この試料フィルムの全周を、一辺の長さ100mmの正形状の開口部を有し、全周にシリコンゴム製のパッキング材を備えた型枠で固定した。この試料フィルムを、加圧式レトルト槽(平山製作所製、「超加速寿命試験装置PL-30AeRIII」)の底に、予め、逆さにした籠を置き、その上に試料フィルムが水没しない程度に水を入れ、蓋をした後、空気を残留させたまま120℃(ゲージ圧0.118MPa(1.2kg/cm²))および130℃(ゲージ圧0.196MPa(2.0kg/cm²))にそれぞれ加熱した。この状態で30分間保持した後、80℃まで降温し、その後、蓋をあけて該試料フィルムの水分をぬぐい取った後、温度23℃、相対湿度50%の雰囲気下で24時間調湿した。

(2) 破断強度の測定

上記の熱水処理(レトルト処理)を行なった試料フィルムについて上記のレトルト処理前の破断強度と同様の方法により破断強度を測定した。レトルト処理後の破断強度保持率は、熱水処理前の引張強度を100とした時の、前記熱水処理後の引張強度の割合(%)を算出した。

【0031】

<デラミ発生の有無>

下記の各例に記載の方法によって得られた積層フィルムの片面をコロナ処理により、JIS-K6768に準拠した濡れ試薬による濡れ力520μN(52dyne/cm)とし、このコロナ処理面にイソシアネート系のアンカーコート剤(東洋モートン(株)製「AD-900/AD-RT-10」)を固形分として0.4g/m²塗布し、溶剤を蒸発させた後、厚さ50μmのポリプロピレン未延伸フィルム(東レ合成フィルム(株)製、ZK-93)を積層し、複合フィルムを得た。

この複合フィルムを加圧型レトルト槽(平山製作所製、「超加速寿命試験装置PL-30AeRIII」)に入れ、複合フィルムが完全に水没するように水を入れ、蓋をした後、空気を抜いて130℃(ゲージ圧0.176MPa(1.8kg/cm²))に加熱した。この状態で30分間保持した後、80℃まで降温し、その後、蓋をあけて複合フィルムの水分を拭いとった後、積層フィルムとポリプロピレン未延伸フィルムとの層間剥離の有無を肉眼で観察した。

【0032】

実施例1

(a)層の原料として脂肪族ポリアミドであるナイロン6(三菱エンジニアリングプラスチックス(株)製、「ノバミッド1022」)99.9重量部と、ヒンダードフェノール系酸化防止剤であるN,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナマミド)(A)(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製、「イルガノックス1098」)0.1重量部とをタンブラーでブレンドしたもの、(b)層の原料としてナイロン6(三菱エンジニアリングプラスチックス(株)製、「ノバミッド1022」)を用い、(a)層と(b)層の原料を65mmφ押出機2台を使用して別々に熔融させ、さらに(a)層の原料を分配ブロック内で2つに分割し、共押出Tダイに導き、共押出Tダイ内で積層させて3層構造の積層フィルムとして押出し、30℃のキャストロールに密着急冷し、外層が約30μmのN,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナマミド)を含有したナイロン6(NY

6と記す)、内層が約90 μ mのNY6、そしてもう一方の外層が約30 μ mのN, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマミド)を含有したNY6よりなる3層の未延伸積層フィルムを得た。

【0033】

得られた未延伸積層フィルムを50℃の条件下でロール式延伸機にて縦方向に3倍延伸し、ついでこの縦延伸フィルムの端部をテンタークリップで保持し、テンターオープン内で90℃の条件下で横方向に3倍に延伸した後、200℃で6秒間の熱処理を行った。熱処理を行った後のフィルムは、クリップの把持部に相当する両端部分はトリミングし、トリミング後の製品フィルム部分をロール状に巻き取り、外層が約3 μ m、中間層が約9 μ m、そして内層が約3 μ mである、(a)/NY6/(a)なる3層構成で、全体の厚さが約15 μ mの二軸延伸積層フィルムを製造した。

得られたフィルムについて、前記の方法によって酸素透過度、レトルト処理前後の破断強度を測定し、レトルト処理後の破断強度保持率を算出し、デラミ発生の有無を評価した。その結果を、フィルムの層構成等と共に、第1表に示す。

【0034】

実施例2、実施例3

実施例1において、厚み構成及び酸化防止剤の含有量を第1表に記載したように代えた外は、実施例1に記載したと同様の方法で二軸延伸積層フィルムを製造した。得られたフィルムについて実施例1におけると同様に積層フィルムの評価を行なった。その結果を第1表に示す。

【0035】

実施例4

実施例1において、(b)層に代えてエチレン酢酸ビニル共重合体けん化物(EVOH; 日本合成化学工業(株)製、ソノアールSG372B)からなる(d)層を用い、厚み構成を第1表に記載したように代え、ロール式延伸機の条件を60℃とした外は、実施例1に記載したと同様の方法で二軸延伸積層フィルムを製造し、積層フィルムの評価を行なった。その結果を第1表に示す。

【0036】

実施例5

実施例4において、(d)層に代えて芳香族ポリアミドであるポリメタキシリレンアジパド(MXD: 三菱瓦斯化学(株)製、MX-ナイロン6007)からなる(c)層およびNY6とMXDとの混合層(NY+MXD: NY6/MXDの重量比=85/15)からなる(c')層を用い、層構成及び厚み構成を第1表に記載したように代えた外は、実施例4に記載したと同様の方法で二軸延伸積層フィルムを製造し、積層フィルムの評価を行なった。その結果を第1表に示す。

【0037】

実施例6

実施例1において(a)層および(b)層のNY6に代えてNY66(旭化成(株)製、レオナ66 1500X21)を用い、(a)層のNY66の配合割合を第1表に記載したように代え、熱処理温度を230℃とした外は、実施例1に記載したと同様の方法で二軸延伸積層フィルムを製造し、積層フィルムの評価を行なった。その結果を第1表に示す。

【0038】

実施例7

実施例1において(a)層のNY6に代えてNY66を用い、NY66の配合割合を第1表に記載したように代え、熱処理温度を230℃とした外は、実施例1に記載したと同様の方法で二軸延伸積層フィルムを製造し、積層フィルムの評価を行なった。その結果を第1表に示す。

【0039】

実施例8

実施例 1 において酸化防止剤を 3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルフォスフォネートジエチルエステル (B) とした外は、実施例 1 に記載したと同様の方法で二軸延伸積層フィルムを製造し、積層フィルムの評価を行なった。その結果を第 1 表に示す。

【0040】

実施例 9

実施例 1 において酸化防止剤を 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン (C) とした外は、実施例 1 に記載したと同様の方法で二軸延伸積層フィルムを製造し、積層フィルムの評価を行なった。その結果を第 1 表に示す。

【0041】

実施例 10

実施例 1 において酸化防止剤をペンタエリスリチル-テトラキス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] (D) とした外は、実施例 1 に記載したと同様の方法で二軸延伸積層フィルムを製造し、積層フィルムの評価を行なった。その結果を第 1 表に示す。

【0042】

比較例 1

実施例 1 において、酸化防止剤を使用せず NY 6 の 1 層のみとした外は、実施例 1 に記載したと同様の方法で二軸延伸積層フィルムを製造し、積層フィルムの評価を行なった。その結果を第 1 表に示す。

【0043】

比較例 2

実施例 6 において、酸化防止剤を使用せず NY 66 の 1 層のみとした外は、実施例 1 に記載したと同様の方法で二軸延伸積層フィルムを製造し、積層フィルムの評価を行なった。その結果を第 1 表に示す。

【0044】

比較例 3、比較例 4

実施例 1 において、酸化防止剤の含有量を表 1 に記載したように代えた外は、実施例 1 に記載したと同様の方法で二軸延伸積層フィルムを製造し、積層フィルムの評価を行なった。その結果を第 1 表に示す。

【0045】

【表 1】

第1表-1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
(a)層					
ベースポリマー*	NY6	NY6	NY6	NY6	NY6
酸化防止剤の種類**	A	A	A	A	A
酸化防止剤の配合量(重量%)	0.1	0.5	0.02	0.1	0.1
層構成***	a/b/a	a/b/a	a/b/a	a/d/a	a/c'/c/c'/a
厚み構成(μm)	3/9/3	1.5/12/1.5	3/9/3	6/3/6	3.5/2/4/2/3.5
評価結果					
酸素透過度[$\times 10^{-15}$ モル/($m^2 \cdot s \cdot Pa$)]	150	150	150	7.5	40
トリートメント前破断強度(N)	0.54	0.55	0.54	0.53	0.53
トリートメント後の破断強度保持率(%)					
120℃処理	98	100	90	95	99
130℃処理	95	99	85	95	98
デラミ発生の有無					
130℃処理	無	無	無	無	無
135℃処理	無	無	無	無	無

第1表-2

	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
(a)層					
ベースポリマー*	NY66	NY66	NY6	NY6	NY6
酸化防止剤の種類**	A	A	B	C	D
酸化防止剤の配合量(重量%)	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1
層構成***	a/b'/a	a/b/a	a/b/a	a/b/a	a/b/a
厚み構成(μm)	3/9/3	3/9/3	3/9/3	3/9/3	3/9/3
評価結果					
酸素透過度[$\times 10^{-15}$ モル/($m^2 \cdot s \cdot Pa$)]	150	150	150	150	150
トリートメント前破断強度(N)	0.55	0.53	0.53	0.54	0.54
トリートメント後の破断強度保持率(%)					
120℃処理	100	99	98	98	99
130℃処理	98	97	97	97	99
デラミ発生の有無					
130℃処理	無	無	無	無	無
135℃処理	無	無	無	無	無

第1表-3

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
(a)層				
ベースポリマー*	—	—	NY66	NY66
酸化防止剤の種類**	—	—	A	A
酸化防止剤の配合量(重量%)	—	—	0.008	0.7
層構成***	b	b'	a/b/a	a/b/a
厚み構成(μm)	15	15	3/9/3	3/9/3
評価結果				
酸素透過度[$\times 10^{-15}$ モル/($m^2 \cdot s \cdot Pa$)]	150	150	150	150
トリートメント前破断強度(N)	0.54	0.54	0.55	0.55
トリートメント後の破断強度保持率(%)				
120℃処理	5	5	10	100
130℃処理	5	5	5	99
デラミ発生の有無				
130℃処理	無	無	無	有り
135℃処理	無	無	無	有り

【0046】

表1において使用した各略号は以下の通りである。

* (ベースポリマー)
 NY6: ナイロン-6

NY66: ナイロン-66

** (酸化防止剤の種類)

A: N, N'-ヘキサメチレンビス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド)

B: 3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルフォスフォネートジエチルエステル

C: 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジル) ベンゼン

D: ペンタエリスリチル-テトラキス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]

*** (層構成)

a: (a) 層、b: NY6層、b': NY66層、c: MXD層、

c': NY+MXD層、d: EVOH層

【0047】

第1表より、次のことが分かる。

(1) 本発明のポリアミド系積層二軸延伸フィルムは、120℃および130℃での酸素を含む水蒸気の熱水処理を行っても、熱水処理前と同程度の破断強度を有し、また他のプラスチックフィルムとの複合フィルムにおいても層間剥離が起こらず、更にガスバリア性においても良好なフィルムである (実施例1～実施例10参照)。

(2) 酸化防止剤を含有しない、または含有量が0.01重量%未満であるポリアミド系二軸延伸積層フィルムは、130℃の熱水処理を行うと、引張強度は半分以下になり、レトルト処理品用食品等の包装用途には不適當である (比較例1、比較例2、比較例4参照)。

(3) (a) 層を含まないフィルムは、本発明の二軸延伸積層フィルムに比較して酸素ガスバリア性が極端に悪い (比較例1および比較例2参照)。

(4) 酸化防止剤の含有量が0.5重量%を越えたポリアミド系二軸延伸積層フィルムは、他のプラスチックフィルムとの複合フィルムにおいて積層フィルムとの界面において剥離するので、複合フィルムとしての使用は不適當である (比較例4参照)。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた耐熱水性、酸素ガスバリア性、透明性、および強靱性とを兼ね備えたポリアミド系二軸延伸積層フィルムを提供する。

【解決手段】 ヒンダードフェノール系酸化防止剤を 0. 0 1 ~ 0. 5 重量%含有するポリアミド系樹脂層 (a) が少なくとも一方の外層を形成する積層フィルムであって、前記 (a) 層の厚みが全体厚みの 1 0 % 以上 8 0 % 未満であるポリアミド系二軸延伸積層フィルムとする。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 2 4 2 4 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 1 7 2]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

氏 名

三菱樹脂株式会社